

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

15.07.2004

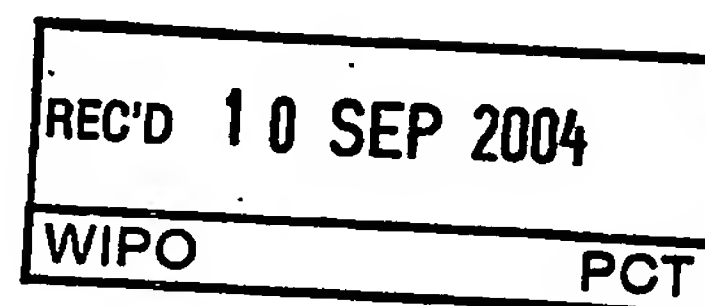
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 8月 6日

出願番号  
Application Number: 特願2003-287971  
[ST. 10/C]: [JP2003-287971]

出願人  
Applicant(s): 住友電気工業株式会社

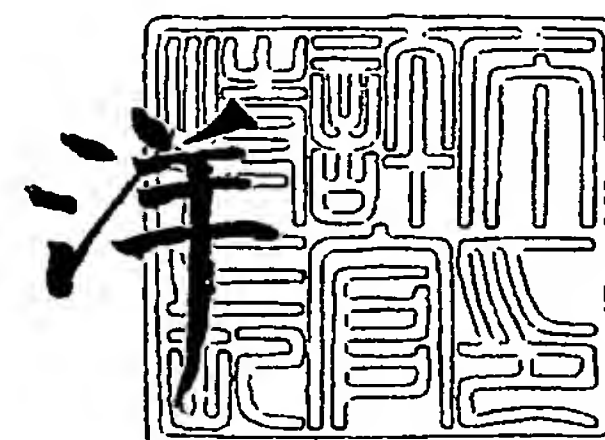


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 8月27日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 1031054  
【提出日】 平成15年 8月 6日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01B 1/08  
H01B 12/06

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社 大阪  
製作所内  
【氏名】 藤野 剛三

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社 大阪  
製作所内  
【氏名】 大松 一也

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社 大阪  
製作所内  
【氏名】 小西 昌也

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社 大阪  
製作所内  
【氏名】 母倉 修司

【特許出願人】  
【識別番号】 000002130  
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号  
【氏名又は名称】 住友電気工業株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100064746  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 深見 久郎

【選任した代理人】  
【識別番号】 100085132  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 森田 俊雄

【選任した代理人】  
【識別番号】 100083703  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 仲村 義平

【選任した代理人】  
【識別番号】 100096781  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 堀井 豊

【選任した代理人】  
【識別番号】 100098316  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 野田 久登

【選任した代理人】  
【識別番号】 100109162  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 酒井 將行

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008693

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9908053

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

表面から 3 0 0 n m までの深さの表面層内における結晶軸のずれ角が 2 5 ° 以下で、表面粗さ  $R_{p-v}$  が 1 5 0 n m 以下に平坦化された配向金属基板上に、超電導層が形成されていることを特徴とする超電導線材。

**【請求項 2】**

配向金属基板上に中間層が形成され、前記中間層上に超電導層が形成されている請求項 1 に記載の超電導線材。

**【請求項 3】**

表面から 3 0 0 n m までの深さの表面層内における結晶軸のずれ角が 2 5 ° 以下で、表面粗さ  $R_{p-v}$  が 1 5 0 n m 以下に平坦化された配向金属基板上に、超電導層を形成することを特徴とする超電導線材の製造方法。

**【請求項 4】**

配向金属基板上に中間層を形成し、前記中間層上に超電導層を形成する請求項 3 に記載の超電導線材の製造方法。

**【請求項 5】**

鏡面ロール法、メカノケミカル法、電解研磨法および化学研磨の中から少なくとも 1 つの方法を用いて、配向金属基板の平坦化処理を行なう請求項 3 または請求項 4 に記載の超電導線材の製造方法。

**【請求項 6】**

配向金属基板の平坦化後、平坦化された配向金属基板上に超電導層または中間層を形成する前に、配向金属基板を還元雰囲気下で 1 回以上熱処理する請求項 3 ～請求項 5 のいずれかに記載の超電導線材の製造方法。

**【請求項 7】**

配向金属基板の平坦化後、平坦化された配向金属基板上に超電導層または中間層を形成する前に、配向金属基板を真空雰囲気下で 1 回以上熱処理する請求項 3 ～請求項 5 のいずれかに記載の超電導線材の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】超電導線材およびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、超電導線材の製造方法に関し、より詳しくは、平坦化された配向金属基板上に、超電導層、または中間層および超電導層を順次形成する超電導線材およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

高温超電導体の発見以来、ケーブル、限流器、マグネットなどの電力機器への応用を目指した高温超電導線材の開発が活発に行なわれている。ここで、優れた高温超電導線材を得るためには、配向性の高い超電導層を形成する必要がある。

【0003】

超電導層の配向性を向上させるためには、2軸配向性を有する配向金属基板上に、超電導層、または中間層および超電導層を順次形成する方法が提案されている（たとえば、非特許文献1～4参照。）。

【0004】

ここでは、金属基板として基板を構成する金属原子が2軸配向した配向金属基板を用いて、前記配向金属基板の上に中間層をエピタキシャル成長させることにより配向金属基板と同じ2軸配向性を有する中間層を形成し、前記中間層の上にさらに超電導層をエピタキシャル成長させることにより中間層と同じ2軸配向性を有する超電導層を形成する。かかる製造方法により、超電導に適した2軸配向性を有する超電導層を有する高温超電導線材の製造が容易になる。

【0005】

一方、基板表面の平坦さも、基板上に形成される超電導層、または中間層および超電導層の配向性に大きな影響を及ぼすため、超電導線材の製造には表面粗さの小さい平坦化された基板が用いられている（たとえば、特許文献1参照。）。

【0006】

しかし、基板として2軸配向性を有する配向金属基板上を用いても、平坦化処理の方法によっては、平坦化処理によって表面から300nmまでの表面層における2軸配向性が失われ、超電導に適した2軸配向性を有する超電導層、または2軸配向性を有する中間層および超電導層を形成することができないという問題があった。

【特許文献1】特許第2803123号明細書

【非特許文献1】J.H.Je、他7名、"Microstructure of RE2O3 layers on cube textured Ni substrates", Physica C, (2003), 384, p.54-60

【非特許文献2】B.W.Kang、他5名、"Comparative study of thickness dependence of critical current density of YBa2Cu3O7- $\delta$  on (100)SrTiO3 and on rolling-assisted biaxially textured substrates", J.Mater.Res., Jul. 2002, Vol.17, No.7, p.1750-1757

【非特許文献3】D.Eyidi、他2名、"Growth of CeO2 thin film deposited on biaxially textured nickel substrates", J.Mater.Res., Jan. 2003, Vol.18, No.1, p.14-26

【非特許文献4】藤野、他6名、「ISD法による高温超電導薄膜線材の開発」、SEIテクニカルレビュー、1999年9月、第155号、p.131-135

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記問題点を解決するため、配向金属基板の表面層内における2軸配向性を保持しつつ、基板表面が平坦化することにより、超電導性能の高い超電導線材およびその製造方法を提供することを目的とする。



## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

上記目的を達成するため、本発明にかかる超電導線材は、表面から300nmまでの深さの表面層内における結晶軸のずれ角が $25^{\circ}$ 以下で、表面粗さ $R_{p-v}$ が150nm以下に平坦化された配向金属基板上に、超電導層が形成されていることを特徴とする。本発明にかかる超電導線材において、上記配向金属基板上に中間層を形成し、前記中間層上に超電導層を形成することができる。

本発明にかかる超電導線材の製造方法は、表面から300nmまでの深さの表面層内における結晶軸のずれ角が $25^{\circ}$ 以下で、表面粗さ $R_{p-v}$ が150nm以下に平坦化された配向金属基板上に、超電導層を形成することを特徴とする。本発明にかかる超電導線材の製造方法において、上記配向金属基板上に中間層を形成し、前記中間層上に超電導層を形成することができる。

## 【0009】

また、本発明にかかる超電導線材の製造方法において、鏡面ロール法、メカノケミカル法、電解研磨法および化学研磨の中から少なくとも1つの方法を用いて配向金属基板の平坦化処理を行なうことができる。

## 【0010】

また、本発明にかかる超電導線材の製造方法において、配向金属基板の平坦化後、平坦化された配向金属基板上に超電導層または中間層を形成する前に、配向金属基板を還元雰囲気下で1回以上熱処理することができる。

## 【0011】

さらに、本発明にかかる超電導線材の製造方法において、配向金属基板の平坦化後、平坦化された配向金属基板上に超電導層または中間層を形成する前に、配向金属基板を真空雰囲気下で1回以上熱処理することができる。

## 【発明の効果】

## 【0012】

上記のように、本発明によれば、表面から300nmまでの深さの表面層内における結晶軸のずれ角が $25^{\circ}$ 以下で、表面粗さ $R_{p-v}$ が150nm以下に平坦化された配向金属基板上に、超電導層、または中間層および超電導層を順次形成することにより、超電導性能の高い超電導線材が得られる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0013】

本発明にかかる一の超電導線材は、図1における図1(c)を参照して、表面から300nmまでの深さの表面層1a内における結晶軸のずれ角が $25^{\circ}$ 以下で、表面粗さ $R_{p-v}$ が150nm以下に平坦化された配向金属基板1上に、中間層2が形成され、前記中間層2上に超電導層3が形成されている。表面層の2軸配向性が維持されたまま、表面が平坦化されている配向金属基板上に、中間層および超電導層を順次形成することにより、2軸配向性の高い中間層および超電導層が形成され、超電導性能の高い超電導線材が得られる。

## 【0014】

ここで、表面層内における結晶軸のずれ角とは、基板の表面層面に平行な方向にある一の結晶軸の表面層面に平行な面内におけるずれ角であって、表面層内におけるずれ角の平均値で示したものをいう。表面層内における結晶軸のずれ角は $25^{\circ}$ 以下である。表面層内における結晶軸のずれ角が $25^{\circ}$ を超えると、2軸配向性の高い中間層および超電導層の形成が阻害される。上記観点から、表面層内における結晶軸のずれ角は、 $12^{\circ}$ 以下がより好ましく、 $10^{\circ}$ 以下がさらに好ましい。また、配向金属基板の種類によっては、上記配向金属基板の上に、上記中間層を設けずに、直接超電導層を形成することもできる。

## 【0015】

ここで、本発明に用いられる配向金属基板1とは、基板を構成する金属原子が2軸配向

している金属基板をいい、完全な2軸配向基板のみならず、基板内における結晶軸のずれ角が $25^{\circ}$ 以下の基板が含まれる。ここで、2軸配向の2軸とは、基板面に垂直な方向の結晶軸と基板面に平行な方向の一の結晶軸とをいい、基板内における結晶軸のずれ角とは、基板面に平行な方向にある一の結晶軸の基板面に平行な面内におけるずれ角であって、基板内におけるずれ角の平均値で示したものをいう。さらに、上記のように、表面から300nmまでの深さの表面層1a内における結晶軸のずれ角が $25^{\circ}$ 以下で、表面粗さ $R_{p-v}$ が150nm以下に平坦化された配向金属基板1である。内部層（配向金属基板における表面層以外の層）1b内における結晶軸のずれ角が $25^{\circ}$ 以下であっても、表面層1a内における結晶軸のずれ角が $25^{\circ}$ を超える配向金属基板、または表面粗さ $R_{p-v}$ が150nmを超える配向金属基板を用いると、2軸配向性の高い中間層および超電導層を形成することができない。また、配向の方向は、 $\langle 100 \rangle$ 軸が基板面に垂直な方向に、 $\langle 010 \rangle$ 軸が基板の長さ方向に配向していることが好ましい。

#### 【0016】

ここで、表面粗さ $R_{p-v}$ は、表面の最大凸部頂点から最大凹部頂点までの表面に対して垂直方向の距離をいう。表面粗さ $R_{p-v}$ は、150nm以下である。表面粗さ $R_{p-v}$ が150nmを超えると、2軸配向性の高い中間層および超電導層の形成が阻害される。また、表面の凸部頂点から凹部頂点までの表面に対して垂直方向の距離の平均値である表面粗さ $R_a$ は50nm以下であることが、表面粗さ $R_{p-v}$ を150nm以下にする観点から好ましい。

#### 【0017】

配向金属基板としては、前記のような2軸配向を有する基板であれば特に制限はないが、Ni、Cr、Mn、Co、Fe、Pd、Cu、Ag、Auまたはこれらのうち2以上の金属からなる合金が好ましく用いられる。また、前記の金属または合金の単体だけでなく、前記の金属または合金を他の金属または合金と積層することもできる。たとえば、高強度材料であるSUSに配向Ni薄膜層を設けて配向金属基板とすることもできる。

#### 【0018】

本発明にかかる超電導線材の一の製造方法は、図1を参照して、図1(a)に示すように表面から300nmまでの深さの表面層1a内における結晶軸のずれ角が $25^{\circ}$ 以下で、表面粗さ $R_{p-v}$ が150nm以下に平坦化された配向金属基板1上に、図1(b)に示すように中間層2を形成し、さらに図1(c)に示すように中間層2上に超電導層3を形成する。表面層の2軸配向性が維持されたまま、表面が平坦化されている配向金属基板上に、中間層および超電導層を順次形成することにより、2軸配向性の高い中間層および超電導層が形成され、超電導性能の高い超電導線材が得られる。また、配向金属基板の種類によっては、上記配向金属基板の上に、上記中間層を設けずに、直接超電導層を形成することもできる。

#### 【0019】

図1(b)において、上記配向金属基板1上に形成される中間層2としては、パイロクロア型、螢石型、岩塩型またはペロブスカイト型の結晶構造をもつ、1種以上の金属元素を有する金属酸化物が好ましく用いられる。具体的には、 $\text{CeO}_2$ などの希土類元素酸化物、YSZ（イットリア安定化ジルコニア）、 $\text{BZO}$ （ $\text{BaZrO}_3$ ）、STO（ $\text{SrTiO}_3$ ）、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{YAlO}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Ln-M-O}$ 系化合物（ $\text{Ln}$ は1種以上のランタノイド元素、 $\text{M}$ はSr、ZrおよびGaの中から選ばれる1種以上の元素、Oは酸素）などが挙げられる。かかる酸化物は、結晶定数、結晶配向の観点から配向金属基板および超電導層の差を緩和するとともに配向金属基板から超電導層への金属原子の流出を防止する役割を果たす。また、中間層として2層以上の中間層を形成することもできる。なお、金属原子の流出が少ない配向金属基板、たとえば配向Ag基板などにおいては、上記中間層を設けずに、配向Ag基板の上に直接超電導層を形成させることもできる。

#### 【0020】

中間層となる酸化物薄膜の形成方法としては、本発明の目的に反さない限り特に制限はなく、スパッタ法、EBD（電子線ビーム蒸着；Electron Beam Deposition）法、PLD



(パルスレーザー蒸着; Pulse Laser Deposition) 法、熱蒸着法などの方法が好ましく用いられる。

#### 【0021】

上記配向金属基板 1、たとえば、 $\langle 100 \rangle$  軸が基板面に垂直な方向に、 $\langle 010 \rangle$  軸が基板の長さ方向に、2 軸配向している配向 Ni 基板上に、中間層 2 として  $\text{CeO}_2$  層をエピタキシャル成長させると、 $\langle 100 \rangle$  軸が基板面に垂直な方向に、 $\langle 011 \rangle$  軸が基板の長さ方向に配向した  $\text{CeO}_2$  薄膜が形成され、2 軸配向性の高い  $\text{CeO}_2$  層が得られる。

#### 【0022】

図 1 (c) において、上記中間層 2 の上に形成される超電導層 3 としては、特に制限はないが、 $\text{RE}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  などが好ましく用いられる。超電導層の形成方法としては、本発明の目的に反さない限り特に制限はなく、PLD 法、MOD (有機金属成膜; Metal Organic Deposition) 法、MOCVD (有機金属気相成長; Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 法などの方法が好ましく用いられる。

#### 【0023】

上記中間層 2、たとえば、 $\langle 100 \rangle$  軸が基板面に垂直な方向に、 $\langle 011 \rangle$  軸が基板の長さ方向に、2 軸配向している  $\text{CeO}_2$  層上に、超電導層 3 として  $\text{Ho}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  層をエピタキシャル成長させると、 $\langle 100 \rangle$  軸が基板面に垂直な方向に、 $\langle 010 \rangle$  軸が基板の長さ方向に配向した  $\text{Ho}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  層が形成され、2 軸配向性の高い  $\text{Ho}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  層が得られる。

#### 【0024】

さらに、超電導層 3 を保護するため、必要に応じて、超電導層 3 の上に保護層を形成することもできる。保護層としては、電導性の高いものであれば特に制限はないが、Ag、Au、Pt、Al またはこれらの合金などが好ましく用いられる。保護層の形成方法としては、特に制限はないが、スパッタ法、EBD 法、PLD 法、熱蒸着法、MOD 法、MOCVD 法、めっき法などの方法が好ましく用いられる。

#### 【0025】

本発明にかかる超電導線材の製造方法において、基板上への超電導層または中間層の形成前に、鏡面ロール法、メカノケミカル法、電解研磨法および化学研磨の中から少なくとも 1 つの方法を用いて、図 1 (a) に示すような平坦化处理 11 がされた配向金属基板 1 を用いることができる。上記の方法により、表面層 1a の 2 軸配向性を維持したまま平坦化处理 11 がされた配向金属基板 1 が得られる。

#### 【0026】

ここで、鏡面ロール法とは、ロール表面が鏡面加工された圧延ロールを用いて配向金属基板を圧延加工することにより、ロール表面の鏡面を配向金属基板の表面に転写して配向金属基板表面を平坦化する方法をいう。

#### 【0027】

メカノケミカル法とは、たとえば、図 2 を参照して、侵食性のある酸性または塩基性の液体中に  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  などの研磨粒子を分散させた研磨スラリー 29 を研磨スラリー供給装置 28 から供給しながら、押さえ具 21 を用いて研磨シート 27 に配向金属基板 1 を押さえつけることによって、機械的かつ化学的な研磨により配向金属基板の表面を平坦化する方法をいう。ここで、研磨シート 27 が配置されている研磨シート台 24 を回転軸 23 により回転させることにより、研磨シート 27 が回転する。また、研磨シート供給ロール 25 および研磨シート巻取りロール 26 が回転することにより、新しい研磨シート面が供給される。

#### 【0028】

電解研磨法とは、たとえば、図 3 を参照して、濃リン酸または濃硫酸などの電解液 36 中に、配向金属基板 1 を陽極として浸漬し、電解液 36 に配置された陰極 35 との間に直流電流を流して、電気化学的に配向金属基板 1 の表面を研磨する方法をいう。ここで、配向金属基板 1 は、基板供給ロール 31、基板浸漬ロール 32 および基板巻取りロール 33



によって、連続的に電解研磨され巻き取られる。

【0029】

化学研磨法とは、たとえば、リン酸、硝酸、フッ酸-硝酸 ( $\text{HF}-\text{HNO}_3$ ) 混合溶液、フッ酸-過酸化水素水 ( $\text{HF}-\text{H}_2\text{O}_2$ ) 混合溶液、シュウ酸-過酸化水素水 ( $(\text{COOH})_2-\text{H}_2\text{O}_2$ ) 混合溶液などの化学研磨液に、配向金属基板を浸漬することにより、化学反応により配向金属基板の表面を研磨する方法をいう。

【0030】

本発明にかかる超電導線材の製造方法において、平坦化处理された配向金属基板上に超電導層または中間層を形成する前に、配向金属基板を還元雰囲気下で1回以上熱処理することができる。上記還元雰囲気下における熱処理は、配向金属基板の表面層の上に形成される酸化層を除去して2軸配向性を有する表面層を露出させることを目的の1つとする。また、平坦化处理によって配向金属基板の表面層の2軸配向性が低下しても、上記還元雰囲気下における熱処理により、表面層の2軸配向性を回復することが可能である。

【0031】

ここで、平坦化处理された配向金属基板を還元雰囲気下で熱処理するとは、平坦化处理によって生じた表面層の2軸配向性の低下を回復するのに十分な還元雰囲気下で熱処理することをいい、たとえば、 $\text{H}_2$ ガスなどの還元性ガスの存在下を意味する。熱処理雰囲気ガス中の $\text{H}_2$ ガスのモル%は大きいほど還元性が高くなるので好ましく、たとえば、還元性ガスとして $\text{H}_2$ ガスと $\text{Ar}$ ガスとを併用する場合は、 $\text{H}_2$ ガスは1モル%以上が好ましく、より好ましくは3モル%以上である。

【0032】

本発明にかかる超電導線材の製造方法において、配向金属基板の平坦化後、平坦化された配向金属基板上に超電導層または中間層を形成する前に、配向金属基板を真空雰囲気下で1回以上熱処理することができる。上記真空雰囲気下における熱処理は、配向金属基板の表面層の上に形成される酸化層を除去して2軸配向性を有する表面層を露出させることを目的の1つとする。また、平坦化处理によって配向金属基板の表面層の2軸配向性が低下しても、上記真空雰囲気下における熱処理により、表面層の2軸配向性を回復することが可能である。

【0033】

ここで、平坦化处理された配向金属基板を真空雰囲気下で熱処理するとは、平坦化处理によって生じた表面層の2軸配向性の低下を回復するのに十分な真空雰囲気下で熱処理することをいい、たとえば、真空度が $1.33 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 以下の真空雰囲気下で熱処理することをいう。

【0034】

上記配向金属基板の還元雰囲気下または真空雰囲気下での熱処理の温度は、配向金属基板の融点未満であれば特に制限はないが、 $500^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ であることが好ましい。熱処理温度が $500^\circ\text{C}$ 未満であると配向金属基板における表面層の2軸配向性の回復が不十分となり、 $800^\circ\text{C}$ を超えると配向金属基板全体の2軸配向性を低下させる場合がある。上記観点から、熱処理温度は、 $600^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ がより好ましい。

【0035】

上記配向金属基板の還元雰囲気下または真空雰囲気下での熱処理の時間は、特に制限はないが、2分間以上であることが好ましい。熱処理時間が2分間未満であると配向金属基板における表面層の2軸配向性の回復が不十分となる。

【0036】

また、上記配向金属基板の還元雰囲気下または真空雰囲気下での熱処理は、特に制限はないが、配向金属基板上に超電導層または中間層を形成する直前に行なうのが、熱処理後の配向金属基板における表面層の2軸配向性の再低下を防止する観点から好ましい。また、熱処理は、1回に限られず、2回以上行なうこともできる。熱処理を2回以上行なうことにより、配向金属基板における表面層の2軸配向性の回復を高めることができる。また、熱処理を2回以上行なう場合は、還元雰囲気下での熱処理および真空雰囲気下での熱

処理を併用することもできる。

#### 【0037】

たとえば、平坦化処理後、配向金属基板上に超電導層または中間層を形成する前の、事前および直前に2回の配向金属基板の還元雰囲気下または真空雰囲気下における熱処理を行なう場合は、事前熱処理は、500℃～800℃の雰囲気温度で2分間以上行なうのが好ましい。さらに好ましくは5分間以上、最も好ましくは10分間以上である。また、直前熱処理は、500℃～800℃の雰囲気温度で2分間以上行なうのが好ましい。さらに好ましくは3分間以上、最も好ましくは7分間以上である。

#### 【0038】

以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。

#### 【0039】

##### (実施例1)

長さ40cm×幅10mm×厚さ100μmのNi-Fe合金(組成: Ni 50モル%、Fe 50モル%)の2軸配向金属基板(<100>軸が基板面に垂直な方向に、<010>軸が基板の長さ方向に2軸配向したもの。結晶軸のずれ角は9°、表面粗さ $R_{p-v}$ は513nm、表面粗さ $R_a$ は62nm)について、1次の平坦化工程を省略し、図2を参照して、2次の平坦化工程として過酸化水素( $H_2O_2$ )を3質量%含有する水溶液に粒径72nmの研磨粒子を36体積%分散させた研磨スラリー29(pH 8.8)を供給しながら、押さえ具21を用いて配向金属基板1に15N/cm<sup>2</sup>の荷重をかけて研磨シート27を180rpmで回転させることにより3分間研磨を行い、さらに3次の平坦化工程として $H_2O_2$ を1.4質量%含有する水溶液に粒径12nmの研磨粒子を30体積%分散させた研磨スラリー29(pH 10.1)を供給しながら、押さえ具21を用いて配向金属基板1に15N/cm<sup>2</sup>の荷重をかけて研磨シート27を180rpmで回転させることにより3分間研磨を行なった。

#### 【0040】

上記平坦化処理後の配向金属基板の表面粗さ $R_{p-v}$ は143nm、表面粗さ $R_a$ は16nmであり、表面層における結晶軸のずれ角は9°であった。ここで、表面粗さ $R_{p-v}$ および表面粗さ $R_a$ は、原子間力顕微鏡により測定し、結晶軸のずれ角は、X線極点図測定法により測定した。

#### 【0041】

また、上記平坦化処理前後における配向金属基板の表面層の(200)面配向性を、低角入射X線法を用いて評価した。評価基準は、平坦化処理後の低角入射X線回折測定図を平坦化処理前の低角入射X線回折測定図に対比して、(200)面からの回折ピークの相対強度がほぼ維持されているものを○、(200)面からの回折ピークが低下し、(111)面からの回折ピークが明確に発現しているものを△、(200)面からの回折ピークが消失し、(111)面からの回折ピークの相対強度が大きくなっているものを×とした。ここで、(200)面からの回折ピークの相対強度の大きいものほど2軸配向性が高いことを示す。本実施例においては、平坦化処理後における配向金属基板の表面層の(200)面配向性は○であった。

#### 【0042】

次に、上記配向金属基板を、還元性ガスとして $H_2$ ガスとArガスとの混合ガス(組成:  $H_2$ ガス3モル%、Arガス97モル%)を用いて、圧力1.33Paの還元雰囲気下で、表1に示す処理温度、処理時間で事前と直前の2回の熱処理を行なった。本実施例においては、上記熱処理後における配向金属基板の表面層の(200)面配向性は○であった。

#### 【0043】

次に、上記2回目の熱処理の直後に、スパッタ法により、還元性ガスとして $H_2$ ガスとArガスとの混合ガス(組成:  $H_2$ ガス3モル%、Arガス97モル%)を用いて、圧力1.33Paの還元雰囲気下、基板温度650℃で、上記配向金属基板上に中間層として $CeO_2$ 層を、0.1μm形成した。前記中間層の(200)面配向性を低角入射X線法

により評価した。評価基準は、中間層の低角入射X線回折測定図において、(200)面からの回折ピークの相対強度が大きく、(111)面からの回折ピークがないものを○、(200)面からの回折ピークおよび(111)面からの回折ピークが明確に発現しているものを△、(200)面からの回折ピークがなく、(111)面からの回折ピークの相対強度が大きいものを×とした。本実施例においては、中間層の(200)面配向性は○であった。

#### 【0044】

さらに、PLD法により、レーザ周波数が150Hz、レーザエネルギーが0.65J、O<sub>2</sub>ガス圧が13.3Pa、基板および中間層の温度が750℃の条件下で、上記中間層上に超電導層としてH<sub>0.1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>層を、0.5μm形成して、超電導線材を得た。得られた超電導線材について、雰囲気温度77K、外部磁束密度0T下における臨界電流密度は、0.1MA/cm<sup>2</sup>であった。結果を表1にまとめる。

#### 【0045】

##### (比較例1)

配向金属基板の平坦化処理を行なわなかった他は、実施例1と同様に、還元雰囲気下における2回の熱処理、中間層および超電導層の形成を行なった。結果を表1にまとめる。

#### 【0046】

##### (比較例2)

配向金属基板の1次の平坦化工程として、配向金属基板1に7N/cm<sup>2</sup>の荷重をかけて#2000のペーパーを180rpmで回転させることにより3分間研磨を行った後、実施例1と同様に、2次および3次の平坦化処理、還元雰囲気下における2回の熱処理、中間層および超電導層の形成を行なった。結果を表1にまとめる。なお、平坦化処理後の配向金属基板における表面層のずれ角は測定限界である25°を超え、ずれ角の測定ができなかった。

#### 【0047】

##### (実施例2)

配向金属基板の2次の平坦化工程において、処理時間を3分間から9分間とした他は、実施例1と同様に、2次および3次の平坦化処理、還元雰囲気下における2回の熱処理、中間層および超電導層の形成を行なった。結果を表1にまとめる。

#### 【0048】



【表 1】

			比較例 1	比較例 2	実施例 1	実施例 2
基板平坦化方法			平坦化処理せず	機械+メカ/ケミカル	メカ/ケミカル	メカ/ケミカル
平坦化処理	1 次		—	#2000 $\text{\AA}$ - $\text{\AA}$ $\times 3$ 分	—	—
	2 次		—	pH8. 8、72nm $\times 3$ 分	pH8. 8、72nm $\times 3$ 分	pH8. 8、72nm $\times 9$ 分
	3 次		—	pH10. 1、12nm $\times 3$ 分	pH10. 1、12nm $\times 3$ 分	pH10. 1、12nm $\times 3$ 分
$R_{p-v}$ (nm)			513	40	143	130
$R_a$ (nm)			62	5. 8	16	5. 4
表面層結晶軸のずれ角(°)			9	(測定不能) 25<	9	9
表面層の(200)面配向性			○	×	○	○
還元熱処理	条件	事前	500°C $\times$ 5 分	500°C $\times$ 5 分	500°C $\times$ 5 分	500°C $\times$ 5 分
		直前	650°C $\times$ 3 分	650°C $\times$ 3 分	650°C $\times$ 3 分	650°C $\times$ 3 分
	表面層の(200)面配向性		○	×	○	○
中間層(CeO <sub>2</sub> )(200)面配向性			$\Delta$ (200)+(111)	×	○	○
臨界電流密度 [77K、0T] (MA/cm <sup>2</sup> )			0	0	0. 1	0. 5

## 【0049】

(実施例 3～実施例 6)

図 2 を参照して、1 次の平坦化工程として硝酸アルミニウム ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ) を 4 質量% 含有する水溶液に粒径 850 nm の研磨粒子を 18 体積% 分散させた研磨スラリー 29 (pH 3.4) を供給しながら、押さえ具 21 を用いて配向金属基板 1 に  $15 \text{ N}/\text{cm}^2$  の荷重をかけて研磨シート 27 を 180 rpm で回転させることにより、表 2 に示すように 3 分間または 6 分間研磨した。次に、2 次および 3 次の平坦化工程を、実施例 2 と同様に行なった。さらに、表 2 に示す条件で還元雰囲気下における 2 回の熱処理を行ない、中間層および超電導層の形成を実施例 1 と同様に行なった。結果を表 2 にまとめる。

## 【0050】



【表 2】

			実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
基板平坦化方法			メカ/ケミカル	メカ/ケミカル	メカ/ケミカル	メカ/ケミカル
平坦化処理	1 次		pH3. 4、850nm × 3 分	pH3. 4、850nm × 3 分	pH3. 4、850nm × 6 分	pH3. 4、850nm × 6 分
	2 次		pH8. 8、72nm × 9 分	pH8. 8、72nm × 9 分	pH8. 8、72nm × 9 分	pH8. 8、72nm × 9 分
	3 次		pH10. 1、12nm × 3 分	pH10. 1、12nm × 3 分	pH10. 1、12nm × 3 分	pH10. 1、12nm × 3 分
R <sub>p-v</sub> (nm)			57	57	34	34
Ra (nm)			4. 5	4. 5	3. 9	3. 9
表面層結晶軸のずれ角(°)			10. 5	10. 5	11	11
表面層の(200)面配向性			△	△	△	△
還元熱処理	条件	事前	500℃×5 分	500℃×5 分	500℃×5 分	500℃×10 分
		直前	650℃×3 分	650℃×7 分	650℃×7 分	650℃×7 分
	表面層の(200)面配向性		△	○	△	○
中間層(CeO <sub>2</sub> )(200)面配向性			△ (200)+(111)	○	△ (200)+(111)	○
臨界電流密度 [77K、0T] (mA/cm <sup>2</sup> )			0. 5	1. 0	0. 8	2. 0

## 【0051】

(実施例 7, 実施例 8)

基板の 1 次から 3 次までの平坦化処理を実施例 5 と同様に行なった後、真空度が  $1.3 \times 10^{-2}$  Pa 以下の真空雰囲気下において表 3 に示す条件で 2 回の熱処理を行ない、中間層および超電導層の形成を実施例 1 と同様に行なった。結果を表 3 にまとめる。

## 【0052】

【表 3】

			実施例 7	実施例 8
基板平坦化方法			メカ/ケミカル	メカ/ケミカル
平坦化処理	1 次		pH3. 4、850nm × 6 分	pH3. 4、850nm × 6 分
	2 次		pH8. 8、72nm × 9 分	pH8. 8、72nm × 9 分
	3 次		pH10. 1、12nm × 3 分	pH10. 1、12nm × 3 分
R <sub>p-v</sub> (nm)			34	34
Ra (nm)			3. 9	3. 9
表面層結晶軸 のずれ角(° )			11	11
表面層の (200)面配向性			△	△
真空熱処理	条件	事前	500°C × 10 分	500°C × 10 分
		直前	650°C × 7 分	650°C × 10 分
	表面層の (200)面配向性		△	○
中間層(CeO <sub>2</sub> ) (200)面配向性			△ (200)+(111)	○
臨界電流密度 [77K、0T] (MA/cm <sup>2</sup> )			0. 7	1. 5

## 【0053】

比較例 1 においては、配向金属基板の表面層内における結晶軸のずれ角は 9° であり (200) 面配向性も高いが、表面粗さ R<sub>p-v</sub> が 150 nm より大きいため、中間層の (200) 面配向性が低下し、臨界電流密度も 0 MA/cm<sup>2</sup> となった。また、比較例 2 においては、配向金属基板の表面粗さ R<sub>p-v</sub> は 150 nm よりも小さいが、表面層内における結晶軸のずれ角が 25° を超え、(200) 面配向性がないため、中間層の (200) 面配向性がなく、臨界電流密度も 0 MA/cm<sup>2</sup> となった。また、平坦化処理の際に、表面層の表面層の (200) 面配向性が全く失われてしまうと、還元雰囲気下で熱処理を行っても、表面層の配向性を回復させることはできなかった。

## 【0054】

これに対して、実施例 1 および実施例 2 においては、いずれも配向金属基板の表面層内における結晶軸のずれ角が 25° 以下であり、表面層の (200) 面配向性が高く、かつ、表面粗さ R<sub>p-v</sub> が 150 nm 以下であるため、(200) 面配向性の高く 2 軸配向性の高い中間層が形成され、2 軸配向性の高い超電導層が形成されるため、それぞれの臨界電流密度が 0.1 MA/cm<sup>2</sup>、0.5 MA/cm<sup>2</sup> の超電導線材が得られた。

## 【0055】

また、実施例 3 ~ 実施例 6 に示すように、配向金属基板の平坦化処理によって、結晶軸

のずれ角が $10.5^{\circ} \sim 11^{\circ}$ となり、表面層の(200)面配向性が低下しても、(200)面配向性が完全に失われない限り、還元雰囲気下で配向金属基板を熱処理することによって、表面層の(200)面配向性が向上し、(200)面配向性が高く2軸配向性の高い中間層が形成され、2軸配向性の高い超電導層が形成されるため、臨界電流密度が $0.5 \text{ MA/cm}^2 \sim 2.0 \text{ MA/cm}^2$ の超電導線材が得られた。

【0056】

また、実施例7および実施例8に示すように、配向金属基板の平坦化処理によって、結晶軸のずれ角が $11^{\circ}$ となり、表面層の(200)面配向性が低下しても、(200)面配向性が完全に失われない限り、真空雰囲気下で配向金属基板を熱処理することによって、表面層の(200)面配向性が向上し、(200)面配向性が高く2軸配向性の高い中間層が形成され、2軸配向性の高い超電導層が形成されるため、臨界電流密度が $0.7 \text{ MA/cm}^2 \sim 1.5 \text{ MA/cm}^2$ の超電導線材が得られた。

【0057】

今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は、上記した説明でなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内のすべての変更が含まれることが意図される。

【産業上の利用可能性】

【0058】

上記のように、本発明は、配向金属基板上に、超電導層、または中間層および超電導層を順次形成する超電導線材およびその製造方法に広く利用でき、2軸配向性の高い超電導層が形成されることにより、臨界電流密度が高く超電導性能の高い超電導線材を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0059】

【図1】本発明にかかる超電導線材の製造方法を説明する図である。

【図2】本発明において用いられる配向金属基板の一の平坦化方法を説明する図である。

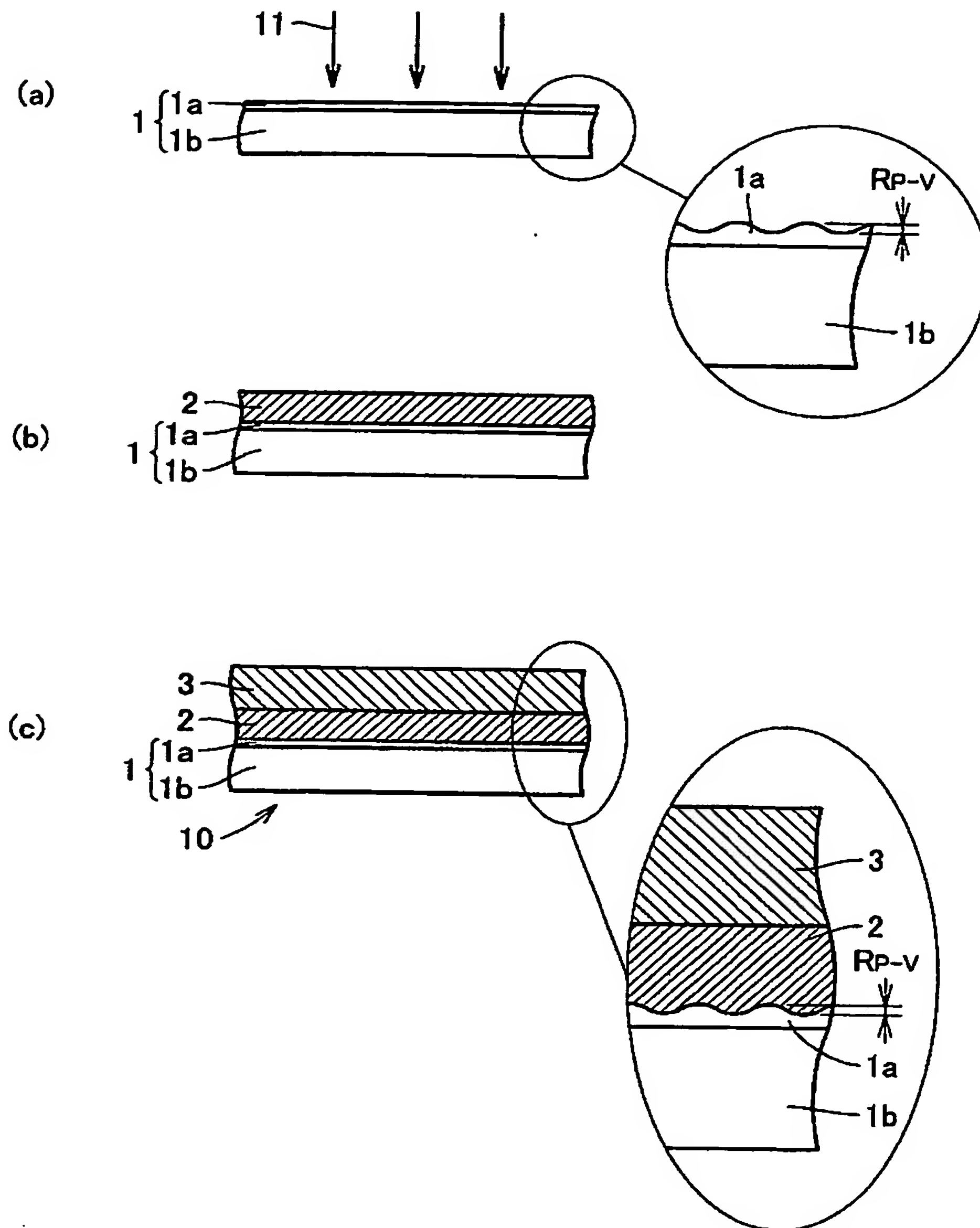
【図3】本発明において用いられる配向金属基板の別の平坦化方法を説明する図である。

【符号の説明】

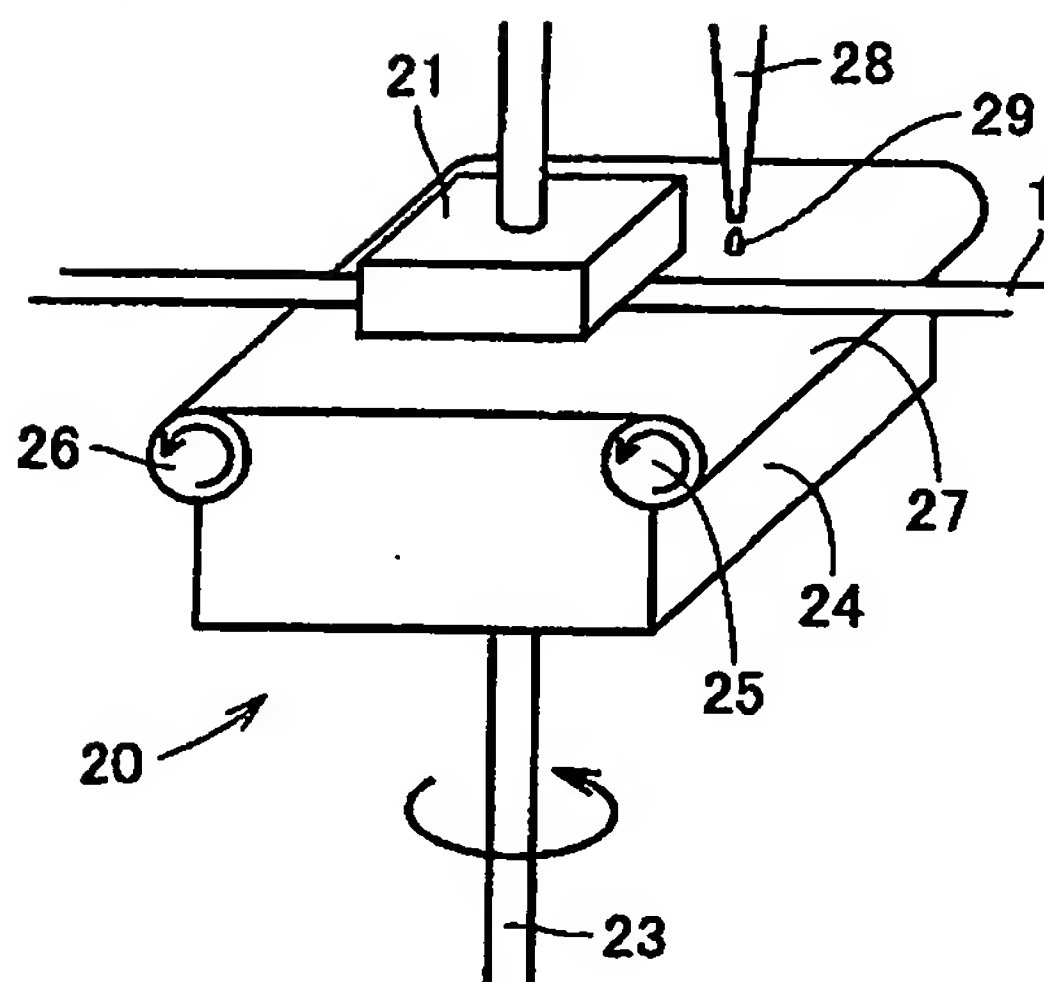
【0060】

1 配向金属基板、1a 表面層、1b 内部層、2 中間層、3 超電導層、10 超電導線材、11 平坦化処理、20 メカノケミカル研磨装置、21 押さえ具、23 回転軸、24 研磨シート台、25 研磨シート供給ロール、26 研磨シート巻取りロール、27 研磨シート、28 研磨スラリー供給装置、29 研磨スラリー、30 電解研磨装置、31 基板供給ロール、32 基板浸漬ロール、33 基板巻取りロール、34 電解槽、35 陰極、36 電解液。

【書類名】 図面  
【図 1】

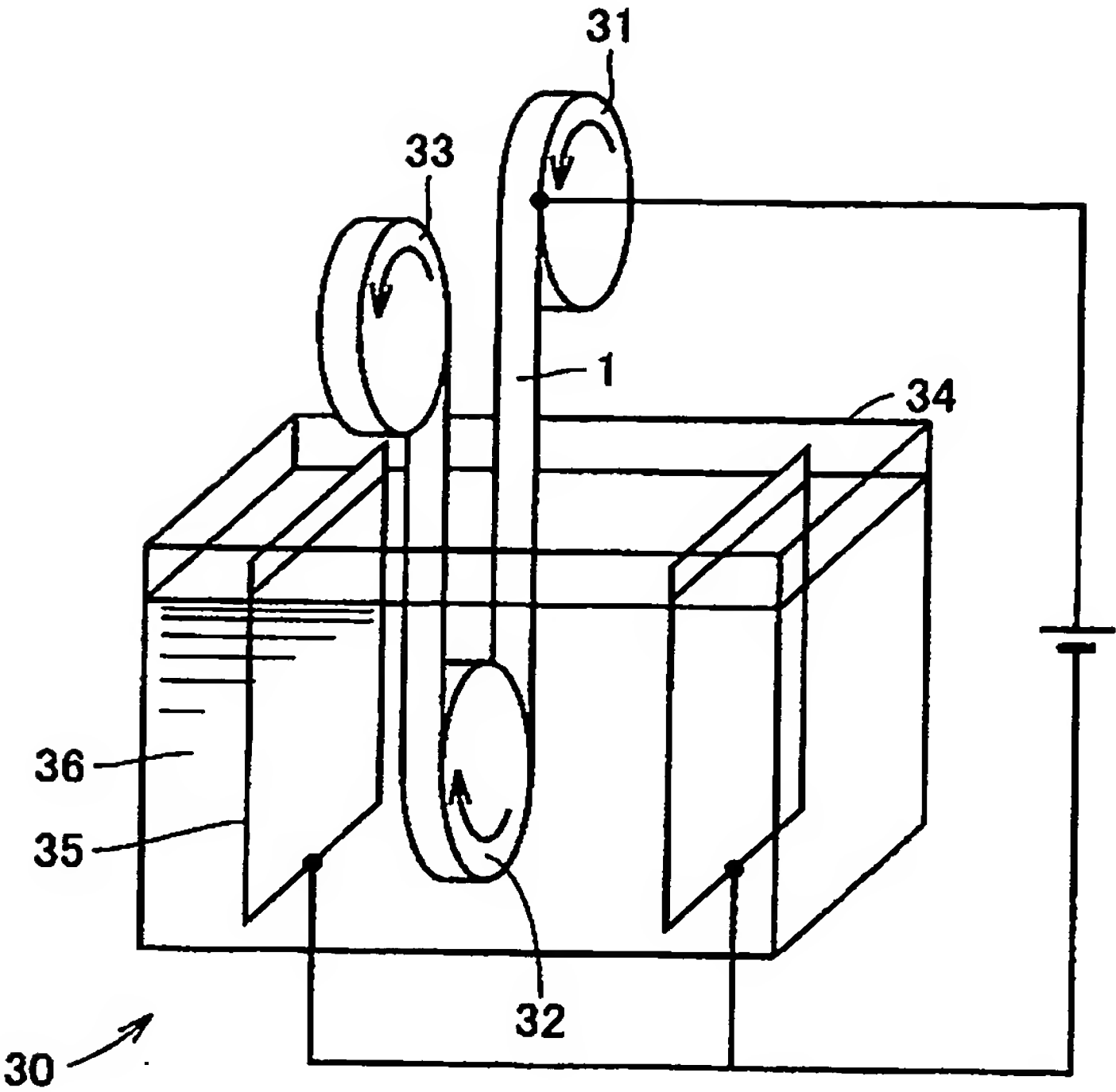


【图 2】





【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 配向金属基板の表面層内における 2 軸配向性を保持しつつ、基板表面が平坦化することにより、超電導性能の高い超電導線材およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 表面から 3 0 0 n m までの深さの表面層 1 a 内における結晶軸のずれ角が  $25^{\circ}$  以下で、表面粗さ  $R_{p-v}$  が 1 5 0 n m 以下に平坦化された配向金属基板 1 上に、超電導層 3 を形成されていることを特徴とする超電導線材およびその製造方法。ここで、前記配向金属基板 1 上に中間層 2 を形成し、前記中間層 2 上に超電導層 3 を形成することができる。

【選択図】

図 1

特願 2 0 0 3 - 2 8 7 9 7 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 2 1 3 0 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 9 日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号
氏 名	住友電気工業株式会社